

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001011219 A**(43) Date of publication of application: **16.01.01**

(51) Int. Cl.

**C08J 7/12****B01D 71/70****G01N 27/28****H01B 1/04****H01B 1/06****H01M 8/02****// C08J 5/22**(21) Application number: **11181691**(22) Date of filing: **28.06.99**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**(72) Inventor: **TSUSAKA KYOKO  
MORIMOTO TOMO  
KAWAKADO MASAYA**

## (54) POLYELECTROLYTE COMPOSITE FILM

## (57) Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyelectrolyte composite film excellent in strength, electroconductivity and gas impermeability.

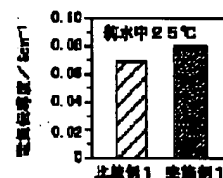
**SOLUTION:** A solid polyelectrolyte and a metaloxane polymer into which a sulfonic group can be introduced or which bears an organic group containing a sulfonic group are compounded so that the metaloxane polymer reinforces the solid polyelectrolyte. In this case, the organic groups is desirably one or more functional group selected from the group consisting of aromatic groups such as phenyl, benzyl, phenethyl groups and the like, heterocycles and the like, and derivatives thereof. Further, the content of the metaloxane polymer is desirably 0.5-50 wt.%, further preferably 5-20 wt.%.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

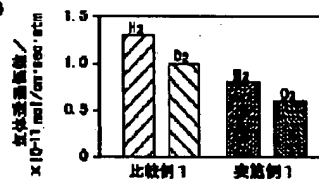
(a)



(b)



(c)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11219

(P2001-11219A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 7/12		C 0 8 J 7/12	Z 4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/70		B 0 1 D 71/70	4 F 0 7 1
G 0 1 N 27/28		G 0 1 N 27/28	Z 4 F 0 7 3
H 0 1 B 1/04		H 0 1 B 1/04	5 G 3 0 1
	1/06	1/06	A 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-181691

(22) 出願日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 津坂 恭子

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登 (外1名)

最終頁に続く

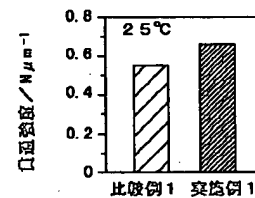
(54) 【発明の名称】 高分子電解質複合膜

(57) 【要約】

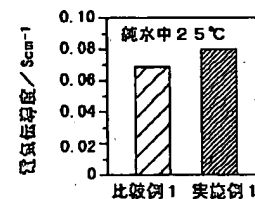
【課題】 強度、電気伝導度、及び気体不透過性に優れた高分子電解質複合膜を提供すること。

【解決手段】 固体高分子電解質と、スルホン酸基を導入可能又はスルホン酸基を含む有機基を備えたメタロキサンポリマとを複合化させ、メタロキサンポリマにより固体高分子電解質を補強する。この場合、有機基は、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等、あるいはヘテロ環等の芳香族系、及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1又は2以上の官能基であることが望ましい。また、メタロキサンポリマの重量含有率は、0.5～50wt%とするのが望ましく、さらに好ましくは5～20wt%である。

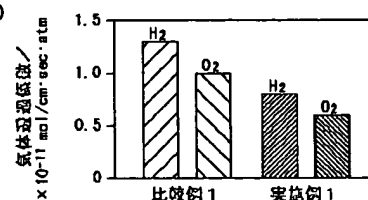
(a)



(b)



(c)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質と、該固体高分子電解質内部に導入されたメタロキサンポリマとを備え、該メタロキサンポリマは、スルホン酸基を導入可能又はスルホン酸基を含む有機基を備えていることを特徴とする高分子電解質複合膜。

【請求項2】 前記有機基が、芳香族系及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1又は2以上の官能基であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質複合膜。

【請求項3】 前記メタロキサンポリマの重量含有率が、0.5～50wt%であることを特徴とする請求項2に記載の高分子電解質複合膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質複合膜に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜として好適な高分子電解質複合膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等のイオン交換基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、各種の用途に利用されている。

【0003】例えば、燃料電池は、電解質膜の両面に一対の電極を設け、改質ガス等の水素を含む燃料ガスを一方の電極（燃料極）へ供給し、空気等の酸素を含む酸化剤ガスを他方の電極（空気極）へ供給することにより燃料を酸化させ、その際に発生する化学エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出す電池である。固体高分子型燃料電池においては、電解質膜として、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0004】また、SPE電解法は、水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法であり、電解質として、従来のアルカリ水溶液に代えて、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0005】このような用途に用いられる固体高分子電解質としては、例えば、ナフィオン（登録商標、デュボン社製）に代表される非架橋のパーフルオロ系電解質が知られている。パーフルオロ系電解質は、化学的安定性が非常に高いことから、燃料電池、SPE電解等、過酷な条件下で使用される電解質膜として賞用されているものである。

【0006】ところで、燃料電池、SPE電解等に使用される固体高分子電解質膜には、電気伝導度が高いこと、強度が高いこと、気体不透過性が高いこと等が要求される。高い電気伝導度が要求されるのは、電流密度の

高い条件下で使用することにより、高い効率を得るためである。また、高い強度が要求されるのは、電極接合時やハンドリング時の破損を防止したり、あるいは、より薄膜化することにより装置全体の軽量化、低コスト化を図るためである。さらに、高い気体不透過性が要求されるのは、燃料電池、SPE電解等において、固体高分子電解質膜自体が反応ガスのセパレータとしても機能するためである。

【0007】ここで、固体高分子電解質膜の電気伝導度を高める方法としては、例えば、膜厚を薄くする方法、電解質膜自体のイオン交換基数を多くする方法等が知られている。

【0008】また、固体高分子電解質膜の強度を高める方法としては、例えば、高分子鎖を架橋性ポリマにより架橋する方法（例えば、特開平6-76838号公報、特開平6-196016号公報、特開平10-340732号公報等参照。）、多孔性繊維からなる補強材に含フッ素系モノマを塗布して重合させ、イオン交換基を導入する方法（例えば、特公平4-58822号公報等参照。）、電解質膜とパーフルオロカーボン重合体織布を熱圧着、あるいは多孔質の延伸ポリテトラフルオロエチレンシート等に電解質を含浸させ熱圧着し、多層膜とする方法（例えば、特開平6-231780号公報、特公平4-501681号公報等参照。）等が知られている。

【0009】さらに、テトラエトキシシラン、テトラブチルチタネートとテトラエトキシシランの混合物、テトラブチルジルコネート等のアルコキシドを含むアルコール溶液中にパーフルオロスルホン酸膜を浸漬し、ゾルゲル反応を生じさせることにより、パーフルオロスルホン酸膜中のクラスタを $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の無機ガラス質のネットワークで連結させたハイブリッド膜も提案されている（例えば、J. Appl. Polym. Sci., 55, 181 (1995), J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 34, 873 (1996), J. Appl. Polym. Sci., 62, 417 (1996)等参照）。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】ナフィオンに代表されるパーフルオロ系電解質は、プロトン伝導性を発現するには適切な含水状態にあることが必要とされる。従って、特に燃料電池において固体高分子電解質膜の膜厚を薄くすることは、膜全体を均一な含水状態に維持することができ、これによって電解質膜の水管理が容易化されるので、高い電気伝導度が安定して得られやすいという利点がある。

【0011】しかしながら、固体高分子電解質膜の膜厚を薄くすると、それに応じて電解質膜の強度が低下する。そのため、電極接合時やハンドリング時に電解質膜が破損したり、あるいは、これによって回路が電氣的にショートするおそれがあるという問題がある。

【0012】また、パーフルオロ系電解質は、疎水性の強い主鎖部分がファンデルワールス力によって結合し、親水性のイオン交換基は会合してイオンクラスタを形成しているのみである。従って、パーフルオロ系電解質の強度は、主鎖部分の割合で決まる。そのため、電解質膜自体のイオン交換基数を多くする（当量重量を小さくする）と、電気伝導度は高くなるが、主鎖部分の相対的な割合が少なくなり、電解質膜の強度が低下するという問題がある。

【0013】一方、架橋性ポリマで電解質を補強する方法は、電解質膜の強度を高めるという点では有効な方法である。しかしながら、電解質中に非電解質が導入されるために、電解質膜の電気伝導度を低下させるという問題がある。

【0014】また、多孔性繊維や織布等で電解質膜を補強する方法は、架橋性ポリマーと同様に電解質膜に非電解質が導入されるために、イオン伝導が妨げられ、電気伝導度が低下するという問題がある。また、使用中に電解質が膨潤と収縮を繰り返すために、電解質膜と補強材との間で界面剥離が発生しやすくなる。そのため、電解質膜の気体透過係数が増大し、電解質膜中で反応ガスが合体する、いわゆるケミカルショートを起こすという問題がある。

【0015】さらに、アルコキシドを用いて、パーフルオロスルホン酸膜中に無機ガラス質のネットワークを形成させる方法は、無機ガラス質の含有量が多くなるほど強度が高くなるという利点がある。しかしながら、電解質膜中に非電解質が導入されるという点では、架橋性ポリマー、多孔性繊維等で補強する方法と同様であり、高い電気伝導度と高い強度とを両立させることは困難である。

【0016】本発明が解決しようとする課題は、高い電気伝導度と高い強度を有し、しかも、気体不透過性に優れた高分子電解質複合膜を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る高分子電解質複合膜は、固体高分子電解質と、該固体高分子電解質内部に導入されたメタロキサンポリマとを備え、該メタロキサンポリマは、スルホン酸基を導入可能又はスルホン酸基を含む有機基を備えていることを要旨とするものである。

【0018】ここで、前記有機基は、芳香族系及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1又は2以上の官能基であることが望ましい。また、前記メタロキサンポリマの重量含有率は、0.5～50wt%であることが望ましい。

【0019】本発明に係る高分子電解質複合膜は、固体高分子電解質とメタロキサンポリマの複合体からなっているので、メタロキサンポリマによって固体高分子電解質が補強される。また、固体高分子電解質内部に導入さ

れたメタロキサンポリマは、スルホン酸基を導入可能又はスルホン酸基を含む有機基を備えているので、メタロキサンポリマがイオン伝導体として機能する。そのため、膜の強度を低下させることなく電気伝導度を高くすることができる。さらに、固体高分子電解質中にメタロキサンポリマを導入することによって、電解質を構成する高分子鎖の分子運動が小さくなるので、高分子電解質複合膜の気体不透過性が向上する。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明に係る高分子電解質複合膜は、固体高分子電解質と、固体高分子電解質内部に導入されたメタロキサンポリマとを備えている。

【0021】ここで、本発明においては、固体高分子電解質として種々の材料を用いることができ、特に限定されるものではない。すなわち、固体高分子電解質は、ポリマ骨格の全部又は一部がフッ素化されたフッ素系ポリマであってイオン交換基を備えているものでもよく、あるいはフッ素を含まない炭化水素系ポリマであってイオン交換基を備えているものであってもよい。

【0022】また、これらのポリマに含まれるイオン交換基についても、特に限定されるものではない。すなわち、イオン交換基は、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、フェノール等の陽イオン交換型であってもよく、あるいは、1、2、3、4級アミン等の陰イオン交換型であってもよい。また、2種以上の陽イオン交換基あるいは陰イオン交換基の混合系も可能である。

【0023】ポリマ骨格の全部又は一部がフッ素化された固体高分子電解質としては、具体的には、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマ、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマ、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマ、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマ等が好適な一例として挙げられる。

【0024】また、炭化水素系の固体高分子電解質としては、具体的には、ポリスルホンスルホン酸、ポリアリーールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸等が好適な一例として挙げられる。

【0025】固体高分子電解質中に導入されるメタロキサンポリマは、分子内にメタロキサン結合を有し、かつスルホン酸基が導入可能な有機基もしくはスルホン酸基を含む有機基（以下、このような有機基を「特定官能基」という。）を備えているものであればよい。

【0026】メタロキサンポリマとしては、具体的には、Si-O-Si結合、Ti-O-Ti結合、Zr-O-Zr結合等のメタロキサン結合を有するものが好適な一例として挙げられる。また、メタロキサンポリマは、Si-O-Ti結合、Si-O-Zr結合、Ti-

O-Zr結合等、複数の金属元素を含むメタロキサン結合を有するものであっても良い。さらに、メタロキサンポリマは、上述のようなメタロキサン結合を有する1種類のポリマからなっているいてもよく、あるいは、2種以上のポリマの混合体であってもよい。

【0027】また、固体高分子電解質中におけるメタロキサンポリマの形態は、少なくとも、固体高分子電解質を構成する隣接する各高分子鎖を拘束し、分子運動を抑制できる程度の形態を有していればよい。特に、高い強度を有する複合膜を得るためには、メタロキサンポリマは、三次元網目状になっていることが望ましい。このようなメタロキサンポリマは、固体高分子電解質全体に均一に導入されているいても良く、あるいは、部分的（例えば、表面のみ、中心部のみ等。）に導入されているいても良い。

【0028】また、メタロキサンポリマに含まれる特定官能基としては、具体的には、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等、又はヘテロ環等の芳香族系及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。他に、炭化水素あるいは一部か全部がフッ素化され、かつスルホン酸基かその前駆体を持つ非芳香族系でも可能である。また、メタロキサンポリマ中には、上述した特定官能基の内のいずれか1種類が含まれていても良く、あるいは、2種以上の特定官能基が含まれていても良い。

【0029】さらに、高分子電解質複合膜中におけるメタロキサンポリマの重量含有率は、0.5wt%以上50wt%以下であることが望ましい。メタロキサンポリマの重量含有率が0.5wt%未満であると、電気伝導度、強度、及び気体不透過性が固体高分子電解質のみの場合と変わらず、効果が小さいので好ましくない。また、メタロキサンポリマの重量含有率が50wt%を超えると、高分子電解質複合膜が脆化するのて好ましくない。メタロキサンポリマの重量含有率は、さらに好ましくは、5~20wt%である。

【0030】次に、本発明に係る高分子電解質複合膜の製造方法の一例について説明する。本発明に係る高分子電解質複合膜は、ゾルゲル法で重縮合させることによりメタロキサン結合し、かつ、特定官能基を含むモノマー、オリゴマー等の前駆体（以下、これを「メタロキサン前駆体」という。）を固体高分子電解質内部に導入し、次いで、メタロキサン結合を生じさせることにより容易に製造することができる。

【0031】ここで、メタロキサン前駆体を固体高分子電解質内部に導入する方法としては、具体的には、膜状の固体高分子電解質にメタロキサン前駆体を含浸させる方法が好適である。あるいは、適当な溶媒に溶解させた固体高分子電解質にメタロキサン前駆体を均一に添加し、次いで溶媒を除去して膜化する方法を用いても良い。

【0032】また、メタロキサン前駆体としては、シリ

コン系のアルコキシド類が好適である。具体的には、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェネチルトリエトキシシラン、2-（トリメトキシシリルエチル）ピリジン、N-（3-トリメトキシシリルプロピル）ピロール及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。他に、非芳香族系の有機基をもつシリコン系のアルコキシドとして、パーフルオロフッ化スルホニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0033】あるいは、上述したようなシリコン系のアルコキシド類の他、フェニル基、フェネチル基等、あるいはこれらの誘導体を備えた、チタン系のアルコキシド、ジルコニウム系のアルコキシド等をメタロキサン前駆体として用いても良い。

【0034】さらに、上述した各種のメタロキサン前駆体は、単独で用いても良いが、2種類以上のメタロキサン前駆体の混合物を用いても良い。あるいは、上述したフェニルトリエトキシシラン等の特定官能基を備えたアルコキシド類と、特定官能基を備えていないアルコキシド類、すなわち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネート等との混合物を、メタロキサン前駆体として用いても良い。特に、フェニルトリエトキシシラン等とテトラエトキシシラン等を混合して用いた場合には、メタロキサンポリマの重縮合が進み、高強度が得られやすいという利点がある。

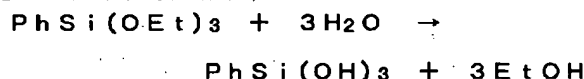
【0035】なお、メタロキサンポリマへのスルホン酸基の導入は、製造工程のいずれの段階で行っても良い。すなわち、スルホン酸基が導入されていないメタロキサン前駆体を用いて固体高分子電解質中にメタロキサンポリマを形成した後、スルホン酸基を導入しても良い。また、メタロキサン前駆体に予めスルホン酸基を導入し、次いでメタロキサンポリマを形成してもよい。あるいは、メタロキサン前駆体にスルホン酸基の前駆体となるハロゲン化スルホニル基を予め導入し、ゾルゲル重縮合の過程でハロゲン化スルホニル基の加水分解を同時に行い、スルホン化しても良い。

【0036】例えば、固体高分子電解質及びメタロキサン前駆体として、それぞれ、パーフルオロカーボンスルホン酸系の電解質膜及びフェニルトリエトキシシランを用いる場合、高分子電解質複合膜は、具体的には、以下のような手順により製造すると良い。

【0037】まず、電解質膜を洗浄、乾燥した後、アルコール水溶液中に浸漬し、膜内部にアルコール水溶液を含浸させる。次いで、フェニルトリエトキシシラン（以下、これを「PhTEOS」という。）のアルコール溶

液中に電解質膜を所定時間浸漬する。これにより、図1(a)に示すように、電解質膜10内部にPhTEOS20が拡散する。続いて、電解質膜10中に含まれる水により、化1の式に示すPhTEOS20の加水分解反応が起こる。

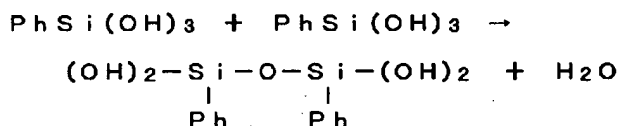
【0038】次に、加水分解した電解質膜10を加熱真空乾燥する。これにより、化2の式に示す脱水縮合反応



但し、Ph=フェニル基、Et=エチル基。

【0040】

【化2】



【0041】さらに、シロキサンポリマ22が形成された電解質膜10を発煙硫酸に所定時間浸漬し、シロキサンポリマ22に備えられるフェニル基をスルホン化する。これにより、図1(c)に示すように、電解質膜10がスルホン酸基を有する三次元網目状のシロキサンポリマ22aで強化された高分子電解質複合膜1を得ることができる。

【0042】なお、電解質膜10中へのPhTEOS20の含浸量は、アルコール溶液のPhTEOS20の濃度及び浸漬時間により調節することができる。一般に、PhTEOS20の濃度が高くなるほど、また、浸漬時間については、10～15分が最も、PhTEOS20の含浸量を多くすることができる。同様に、フェニル基へのスルホン酸基の導入量は、発煙硫酸の濃度、浸漬時間、反応温度等により調節することができる。

【0043】次に、本発明に係る高分子電解質複合膜の作用について説明する。本発明に係る高分子電解質複合膜は、固体高分子電解質内にメタロキサンポリマが形成されているので、固体高分子電解質を構成する隣接する各高分子鎖がメタロキサンポリマによって拘束される。

【0044】そのため、固体高分子電解質として、高分子鎖がファンデルワールス力のみによって結合している非架橋型の高分子を用いた場合であっても、メタロキサンポリマの支持体によって、固体高分子電解質が強化される。また、メタロキサンポリマと複合化させることによって固体高分子電解質を構成する高分子鎖の分子運動が小さくなるので、気体の透過も抑制される。

【0045】さらに、メタロキサンポリマ自体は、本来、非電解質であるが、メタロキサンポリマ中にスルホン酸基が導入された場合には、イオン伝導体として機能する。そのため、このようなメタロキサンポリマと固体高分子電解質とを複合化させれば、従来の方法では得ら

が生じ、電解質膜10内部には、図1(b)に示すように、フェニル基を有し、かつ、シロキサン結合(Si-O-Si)で三次元網目状に連結したシロキサンポリマ22が形成される。

【0039】

【化1】

れなかった高い強度と高い電気伝導度の双方を兼ね備えた高分子電解質複合膜を得ることができる。

【0046】

【実施例】(実施例1) 高分子電解質複合膜を以下の方法で作製した。まず、固体高分子電解質膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸系の電解質膜(デュボン社製「ナフィオン膜」N112 当量重量1100。)を用い、膜中に含まれる有機物等を除去し、完全なプロトン型とするために、これを6wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液、1.0MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液、純水の順でそれぞれ煮沸後、乾燥した。

【0047】次に、電解質膜を67vol% 2-プロパノール水溶液に一晩浸漬した後、40vol% PhTEOS/2-プロパノール溶液に10分間浸漬し、電解質膜中にPhTEOSを拡散させた。次いで、得られた電解質膜を加熱真空乾燥し、膜中にシロキサンポリマを形成させた。

【0048】次に、シロキサンポリマが形成された電解質膜をエタノールに一晩浸漬して未反応物を除去し、乾燥した後、60%発煙硫酸に一晩浸漬してフェニル基のスルホン化を行った。さらに、これをエタノール、純水で洗浄、乾燥することにより、高分子電解質複合膜を得た。なお、本実施例の場合、シロキサンポリマの重量含有率は、10wt%であった。

【0049】(比較例1) PhTEOS溶液への浸漬、及び発煙硫酸処理を除いて実施例1と同様に洗浄、乾燥したパーフルオロカーボンスルホン酸系の電解質膜、すなわち、シロキサンポリマで強化されていない電解質膜を比較品として用いた。

【0050】実施例1及び比較例1で得られた膜について、電気伝導度、貫通強度及び気体透過係数を測定した。結果を図2に示す。なお、電気伝導度、貫通強度及

び気体透過係数の測定は、以下の方法により行った。

【0051】電気伝導度の測定方法：得られた膜を純水に浸漬（25℃、一晚）後、1cm幅で切り出した。これを2端子の伝導度測定セルにセットし、LCRメータ（YHP 4262A LCR METER）を用い、交流法（測定周波数 10kHz）により、純水中（25℃）で測定した。

【0052】貫通強度の測定方法：温度25℃、相対湿度50%の条件下、SUS製の台の上に膜を置き、上部より先端にφ0.3mmの鋼球（SUS）をつけた空気圧シリンダを押しつけ、膜を貫通した時の力を電気的なコンタクトで検知測定した。貫通強度は、貫通時の力を膜厚で除した値とした。

【0053】気体透過係数の測定方法：純水中に浸漬（25℃、一晚）した膜によって隔てられた2室の一方に透過を測定する試験ガス（ $H_2$  又は  $O_2$ ）、もう一方にArガスをそれぞれバブラで加湿して流し、Ar側の出ガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC-14A）に導入し、膜を透過した試験ガスの濃度を定量し、気体透過係数を算出した。

【0054】シロキサンポリマで強化されていない電解質膜（比較例1）の貫通強度は、図2（a）に示すように、 $0.55N\mu m^{-1}$ であった。これに対し、シロキサンポリマで強化した複合膜（実施例1）の貫通強度は、 $0.65N\mu m^{-1}$ まで増加した。また、電気伝導度は、図2（b）に示すように、比較例1では $0.070S\text{cm}^{-1}$ であるのに対し、実施例1では、 $0.080S\text{cm}^{-1}$ まで増加した。

【0055】さらに、比較例1の場合、図2（c）に示すように、水素の気体透過係数は $1.3 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、酸素の気体透過係数は $1.0 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ であった。これに対し、実施例1の場合、水素及び酸素の気体透過係数は、それぞれ、 $0.8 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 及び $0.6 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ まで減少し、比較例1に比して気体不透過性が向上した。

【0056】（実施例2）40vol%PhTEOS/2-プロパノール溶液に代えて、60vol%ジエトキシフェニルシラン/2-プロパノール溶液を用いた以外は、実施例1と同様の手順に従って高分子電解質複合膜を作製した。得られた複合膜中のシロキサンポリマの重量含有率は、5wt%であった。

【0057】得られた複合膜について、実施例1と同様の手順に従い、貫通強度、電気伝導度及び気体透過係数を測定した。結果を図3に示す。なお、図3には、比較例1で得られた結果も併せて示した。

【0058】実施例2で得られた高分子電解質複合膜の貫通強度は $0.75N\mu m^{-1}$ 、電気伝導度は $0.082S\text{cm}^{-1}$ となり、いずれも電解質膜のみの値（比較

例1）よりも増加した。また、本実施例で得られた複合膜の水素の気体透過係数は $0.7 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、酸素の気体透過係数は $0.4 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ となり、比較例1に比して、気体不透過性が向上した。

【0059】（実施例3）40vol%PhTEOS/2-プロパノール溶液に代えて、PhTEOSとテトラエトキシシランの2:1混合物を40vol%含む2-プロパノール溶液を用いた以外は、実施例1と同様の手順に従い、高分子電解質複合膜を作製した。得られた複合膜のシロキサンポリマの重量含有率は、12wt%であった。

【0060】得られた複合膜について、実施例1と同様の手順に従い、貫通強度、電気伝導度及び気体透過係数を測定した。結果を図3に示す。なお、図3には、比較例1で得られた結果も併せて示した。

【0061】実施例3で得られた高分子電解質複合膜の貫通強度は $0.70N\mu m^{-1}$ 、電気伝導度は $0.077S\text{cm}^{-1}$ となり、いずれも電解質膜のみの値（比較例1）よりも増加した。また、本実施例で得られた複合膜の水素の気体透過係数は $0.9 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 、酸素の気体透過係数は $0.6 \times 10^{-11} \text{mol}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ となり、比較例1に比して、気体不透過性が向上した。

【0062】（比較例2）比較例1で用いた電解質膜よりもスルホン酸基の多いパーフルオロカーボンスルホン酸系の電解質膜（デュボン社製「ナフィオン膜」N105 当量重量1000）について、実施例1と同様の手順に従い、電気伝導度及び貫通強度の測定を行った。スルホン酸基を増加させることにより、電気伝導度は $0.1S\text{cm}^{-1}$ となり、比較例1より増加した。しかしながら、貫通強度は、 $0.48N\mu m^{-1}$ となり、比較例1より低下した。

【0063】（比較例3）特開平10-340732号公報において開示された方法を用いて、架橋性ポリマにより強化された固体電解質複合膜を作製した。すなわち、パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂（デュボン社製「ナフィオン」）の5%溶液に対し、レゾール型液状フェノール樹脂（群栄化学工業社製「レヂトップ PL2243」）を3wt%加え、超音波をかけながら10分間ブレンドした。

【0064】次いで、この溶液をテフロン基板上に塗布し、25℃で二晩放置して溶媒を蒸発除去した。さらに、これを温度140℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>の条件下でホットプレスを行うことにより、架橋型の固体電解質複合膜を得た。

【0065】得られた架橋型複合膜の貫通強度は、 $0.6N\mu m^{-1}$ となり、非架橋のパーフルオロ系電解質膜である比較例1よりも高くなった。しかしながら、非電解質が導入されたために、電気伝導度は $0.05S\text{cm}$

-1 となり、比較例1より低下した。

【0066】(比較例4) 比較例1で用いた電解質膜に対して、多孔質の延伸ポリテトラフルオロエチレンに電解質を含浸させ、補強した膜について、気体透過係数を測定した。水素の気体透過係数は  $2.5 \times 10^{-11} \text{ mol/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$  以上、酸素の気体透過係数は  $1.4 \times 10^{-11} \text{ mol/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$  以上となり、比較例1より気体不透過性が低下した。これは、電解質と多孔質膜との間で界面剥離が生じたためと考えられる。

【0067】以上の結果から、固体高分子電解質膜とスルホン酸基が導入されたシロキサンポリマとを複合化させると、強度及び電気伝導度が高く、しかも気体不透過性に優れた高分子電解質複合膜が得られることがわかった。

【0068】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0069】例えば、上記実施例においては、固体高分子電解質をメタロキサンポリマのみによって強化しているが、本発明の方法と他の方法とを組み合わせて用いても良い。例えば、固体高分子電解質に架橋性ポリマを複合化した後、メタロキサン前駆体を含浸させ、架橋型ポリマーとの固体高分子電解質複合膜内部にメタロキサンポリマを生成させても良い。このような方法によれば、メタロキサンポリマの導入によって複合膜の強度がさらに向上し、しかも、イオン伝導体として機能するメタロキサンポリマによって、複合化に起因する電気伝導度の低下を補うことができる。

【0070】あるいは、固体高分子電解質としてスルホン酸基の多い電解質を用い、これとメタロキサンポリマとを複合化させてもよい。これにより、複合膜の電気伝導度がさらに向上し、しかも、スルホン酸基の多い電解質を用いたことに起因する強度低下をメタロキサンポリマで補うことができる。

【0071】さらに、本発明に係る高分子電解質複合膜は、燃料電池あるいはSPE電解装置等、過酷な条件下で使用される電解質膜として特に好適であるが、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられる電解質膜としても使用することができ、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0072】

【発明の効果】本発明は、固体高分子電解質と、該固体高分子電解質内部に導入されたメタロキサンポリマとを備え、該メタロキサンポリマは、スルホン酸基を導入可能又はスルホン酸基を含む有機基を備えているので、高い強度と高い電気伝導度を有する高分子電解質複合膜が

得られるという効果がある。また、メタロキサンポリマによって固体高分子電解質を構成する高分子鎖の分子運動が抑制されるので、気体不透過性に優れた高分子電解質複合膜が得られるという効果がある。

【0073】また、前記有機基が、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等、あるいはヘテロ環等の芳香族系及びこれらの誘導体からなる群から選ばれる1又は2以上の官能基である場合には、強酸基であるスルホン酸基をメタロキサンポリマ中に容易に導入でき、メタロキサンポリマに高いイオン伝導性を付与することができるという効果がある。

【0074】さらに、前記メタロキサンポリマの重量含有率が、0.5～50wt%である場合には、高分子電解質複合膜を著しく脆化させることなく、電気伝導度、貫通強度、及び気体不透過性を高くすることができるという効果がある。

【0075】以上のように、本発明によれば、従来の方法では得られなかった強度、電気伝導度、及び気体不透過性に優れた高分子電解質複合膜が得られるので、これを例えば車載用燃料電池に応用した場合には、燃費の向上、軽量化、高効率化等に寄与するものであり、産業上その効果の極めて大きい発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)は、固体高分子電解質膜中にフェニルトリエトキシシランを含浸させた状態を示す模式図であり、図1(b)は、固体高分子電解質膜中にメタロキサンポリマが形成された状態を示す模式図であり、図1(c)は、メタロキサンポリマ中のフェニル基をスルホン化した状態を示す模式図である。

【図2】図2(a)、図2(b)及び図2(c)は、それぞれ、本発明に係る高分子電解質複合膜(実施例1)と非架橋の固体高分子電解質膜(比較例1)の貫通強度、電気伝導度及び気体透過係数を示す図である。

【図3】図3(a)、図3(b)及び図3(c)は、それぞれ、本発明に係る高分子電解質複合膜(実施例2)と非架橋の固体高分子電解質膜(比較例1)の貫通強度、電気伝導度及び気体透過係数を示す図である。

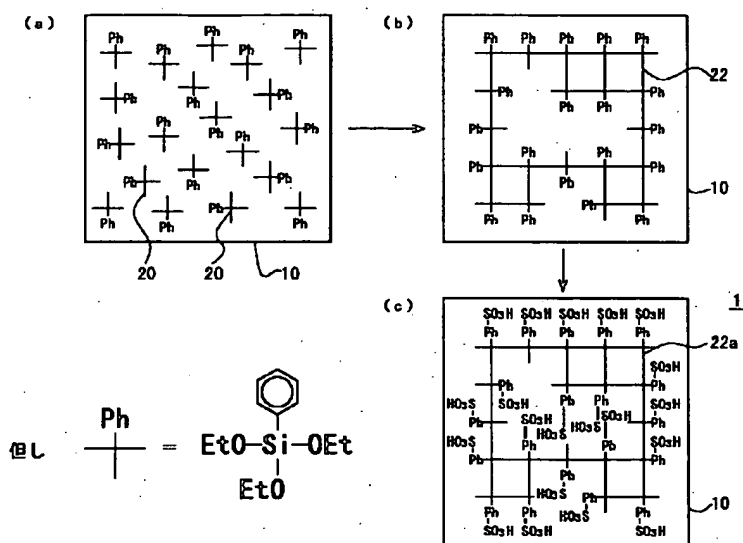
【図4】図4(a)、図4(b)及び図4(c)は、それぞれ、本発明に係る高分子電解質複合膜(実施例3)と非架橋の固体高分子電解質膜(比較例1)の貫通強度、電気伝導度及び気体透過係数を示す図である。

【符号の説明】

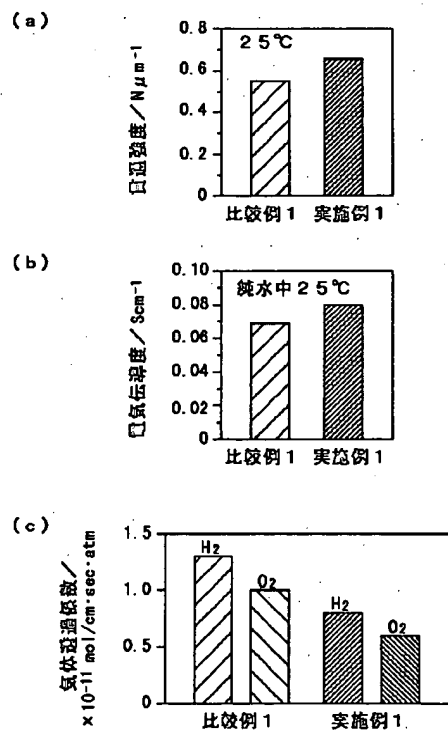
- 1 高分子電解質複合膜
- 10 固体高分子電解質膜(電解質膜)
- 20 メタロキサン前駆体(フェニルトリエトキシシラン)
- 22 メタロキサンポリマ
- 22a スルホン酸基が導入されたメタロキサンポリマ



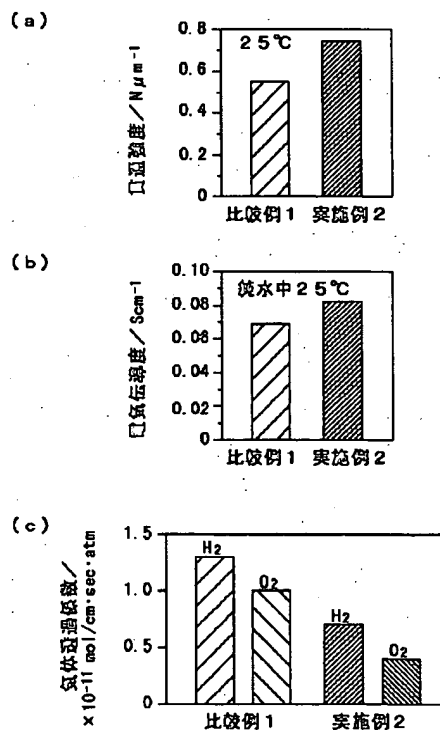
【図1】



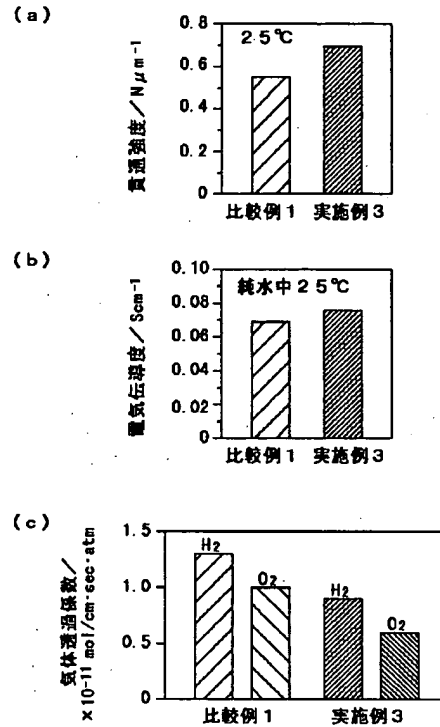
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

// C 0 8 J 5/22

C 0 8 J 5/22

(72)発明者 川角 昌弥

Fターム(参考) 4D006 GA16 GA41 MA03 MA06 MB03

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

MB16 MB17 MC09 MC28X

地の1 株式会社豊田中央研究所内

MC65X MC72 MC74X PA01

PB19 PC01 PC71 PC80

4F071 AA14 AA22 AA26 AA27 AA67

AA78 AE22 AH02 AH12 AH19

BC01 FA05 FC01 FC04

4F073 AA04 AA17 BA33 BA34 BB01

EA01 EA32

5G301 BA05 CA30 CD01

5H026 AA06 BB03 CX04 EE17 EE19